

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-068578

(43)Date of publication of application : 14.03.1989

(51)Int.Cl.

D06M 21/00

A61L 9/00

D06M 13/46

D06M 15/00

(21)Application number : 62-221132

(71)Applicant : DAIWABO CO LTD
EARTH CLEAN CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1987

(72)Inventor : MINAMIDE NAOKI

(54) FIBER HAVING EXCELLENT WASHING FASTNESS AND DEODORIZING FUNCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject fiber having excellent washing fastness and deodorizing function by previously treating the fiber with a cationizing agent and allowing the cationized fiber to support a metal complex having oxidation and reduction catalytic functions.

CONSTITUTION: A cationizing agent, preferably a quaternary ammonium salt type chlorohydrin derivative, is used to treat cellulosic fiber or protein fiber to introduce cationic groups into the fiber. Then, a metal complex having oxidation and reduction catalytic function is allowed to react with the cationized fiber thereby permitting treated fiber to support 0.5-5 wt.% of the complex having excellent washing fastness to repeated washings and deodorizing functions. As the metal complex, are cited metalloporphyrin, metalloporphyrazine and their derivatives, and polymeric metal complexes and the like. In an most preferred embodiment, cobalt phthalocyanine octacarboxylic acid, iron phthalocyanine tetracarboxylic acid or the like.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-68578

⑬ Int.Cl.⁴

D 06 M 21/00
A 61 L 9/00
D 06 M 13/46
15/00

識別記号

庁内整理番号

B-8521-4L
Z-6779-4C
7438-4L
7438-4L

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 洗濯堅牢度の優れた消臭機能を有する繊維

⑯ 特 願 昭62-221132

⑰ 出 願 昭62(1987)9月2日

⑱ 発 明 者 南 出 直 樹

兵庫県加古郡播磨町古宮455番地1

⑲ 出 願 人 大和紡績株式会社

大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1

⑲ 出 願 人 株式会社アースクリー

長野県上田市大字古里36番地9

ン

明 細 書

1. 発明の名称

洗濯堅牢度の優れた消臭機能を有する繊維

2. 特許請求の範囲

(1) カチオン化剤処理を施した繊維に酸化還元触媒機能を有する金属錯体0.5〜5重量%を担持させたことを特徴とする洗濯堅牢性に優れた消臭機能を有する繊維。

(2) カチオン化剤処理を施した繊維がセルロース繊維であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の洗濯堅牢性に優れた消臭機能を有する繊維。

(3) カチオン化剤処理を施した繊維が蛋白質繊維であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の洗濯堅牢性に優れた繊維機能を有する繊維。

(4) 金属錯体が金属ポルフィリン、金属ポルフィラジン及びこれらの誘導体ならびに高分子金属錯体の中から選ばれた1種又は2種以上である特許請求の範囲第1項記載の洗濯堅牢性に優れた消臭機能を有する繊維。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸化還元触媒機能を有する金属錯体をカチオン化剤処理を施した繊維に施した、従来のものより一段と消臭機能が向上し、かつ洗濯堅牢性に優れた消臭繊維に関する。

(従来の技術)

ある種の金属錯体、例えば金属ポルフィリン類、金属ポルフィラジン類及びそれらの誘導体ならびに高分子金属錯体は強い酸化還元触媒機能をもっていることは知られている。その機能を利用する消臭技術については近年開発が進められ特開昭55-32519号にはこれらの金属錯体を活性炭、ゼオライト、繊維、紙、プラスチック等に担持させて使用する旨の記載がある。

また本発明者等は特開昭61-125353号において、高断水性再生繊維素繊維に金属錯体を担持させた消臭繊維を有する繊維について開示した。高断水性再生繊維素繊維を金属錯体の水溶液に浸漬した、金属錯体は単に吸着されるのではな

く再生繊維素繊維のOH基などと金属錯体周辺の活性基との水素結合、もしくはOH基の中心金属への軸配位により一種の高分子錯体を形成するものと推定される。

このような金属錯体と再生繊維素繊維との相互作用によるため、再生繊維素に担持された金属錯体は水洗や洗濯によって容易に離脱することがなく、その消臭活性は持続性が大きい。またサイクル反応であるため触媒の寿命が長いという特徴があった。

(発明が解決しようとする問題点)

上記のように金属ポルフィリン、金属ポルフィラジンのような金属錯体を消臭剤として用いること、及びこれらを繊維に担持させ消臭性繊維とすることは既に知られているが、上記特開昭61-125353号による技術は、使用される繊維が高膨潤性再生繊維素繊維である点に問題があった。高膨潤性再生繊維素繊維は普通のレーヨンに比較すると、強度的に弱く、織物、詰綿のような用途によっては消臭性能は持続していても繊維素材

としての耐久性が悪いことが使用上の難点であった。

また耐洗濯性も不十分で、衣料品のように使用上頻繁に洗濯をしなければならない場合は、消臭性能が低下する問題があった。

高膨潤性再生繊維素繊維以外の繊維に担持させることについては特開昭55-32519号に記されているが、ただ各種繊維に担持させるとあるのみで、どのような繊維にどうやって担持させるかについては不明である。

本発明は従来のものより消臭機能そのものが優れかつ耐洗濯性が向上し、しかも繊維としても十分な強度をもった消臭機能を有する繊維である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、酸化還元能を有する金属錯体を種々の繊維に担持させるにあたり、繊維を前もってカチオン化剤処理をしておくこと、担持効果が大きくなることを見出し、前述のような消臭繊維の難点が解消されることができた。

本発明に係る洗濯堅牢性の優れた消臭機能を有

する繊維は、カチオン化剤処理を施した繊維に酸化還元触媒機能を有する金属錯体0.5〜5重量%を担持させたことを特徴とする。

本発明で使用するカチオン化剤は、第4級アンモニウム塩型クロルヒドリン誘導体、第4級アンモニウム塩型高分子、カチオン系高分子、クロスリンク型ポリアルキルイミン、ポリアミン系カチオン樹脂、グリオキサール系繊維素反応型樹脂等が挙げられる。これらは単独または2種以上を組合わせて用いられるが、特に第4級アンモニウム塩型クロルヒドリン誘導体が好ましい。

消臭活性成分である金属錯体としては、酸化還元能を有する金属ポルフィリン、金属ポルフィラジンおよびそれらの誘導体を用いられる。

金属ポルフィリンおよびその誘導体は、第1図(i)に示す構造式で表され、また金属ポルフィラジンは第1図(ii)に示す構造式で表される。両式においてMはFe, Co, Mn, Ti, V, Ni, Cu, Zn, Mo, W等の金属イオンが挙げられる。これら金属イオンのうち消臭効果の点からは

鉄、コバルトが特に好ましい。両式において、Xは水素または置換基を示す。置換基としては置換アルキル基(例えばクロロメチル基)、ハロゲン基、カルボニルクロリド基、ニトリル基、水酸基、スルホン酸基、スルホニルクロリド基、チオール基等のほか、カルボキシ基、スルホン酸基またはこれらのアルカリ塩等が挙げられる。これらは単独または2種以上が用いられるが、なかでもカルボキシ基やスルホン酸基またはこれらのアルカリ塩類、アミノ基、ハロゲン基、水酸基が好ましく用いられる。

これら金属錯体のなかでも最も好ましい具体例はコバルトフタロシアニンオクタカルボン酸、コバルトフタロシアニンテトラカルボン酸、コバルトフタロシアニンオクタスルホン酸ナトリウム、鉄フタロシアニンオクタカルボン酸、鉄フタロシアニンテトラカルボン酸である。これら金属錯体は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これら金属錯体の所要担持量は0.5重量%以

上である。担持量が少ないと所望レベルの消臭活性が得られず、また消臭機能の持続性も劣る。好ましい担持量は繊維に対して0.5～5重量%の範囲である。

本発明に使用する繊維は木綿、麻等のセルロース繊維、再生セルロース繊維、アセテート、トリアセテート等の酢酸繊維素繊維、羊毛、絹等の蛋白質繊維である。

これら繊維をカチオン化するにはセルロース繊維の場合はアルカリの存在下で、蛋白質繊維の場合は弱アルカリの存在下で各々カチオン化剤を作作用させる。

(発明の作用)

本発明の消臭繊維が消臭機能の洗濯堅牢性に優れているのは、酸化還元能を有する金属錯体の反応基が繊維に付与されたカチオン化剤のカチオン基と強固な化学反応で結合されているためである。

例えばセルロース繊維のカチオン化処理とカチオン化された繊維が金属錯体と化学反応する機構

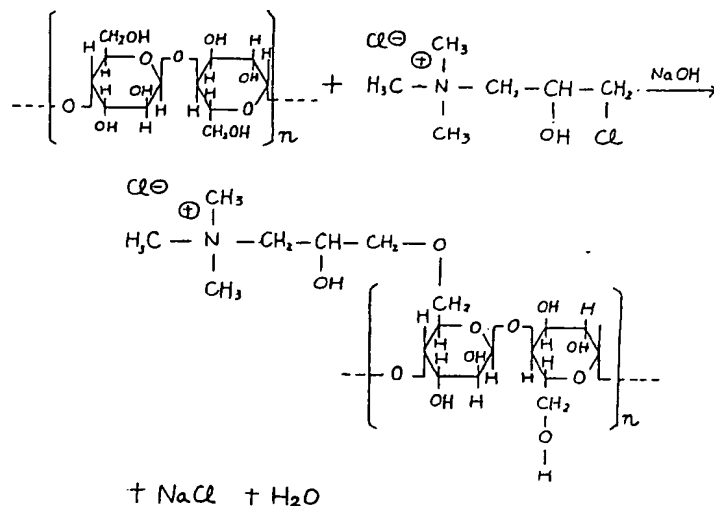
次にセルロース繊維と反応したアンモニウム化合物の第4級アミンに、例えば鉄フタロシアニンテトラカルボン酸のカルボキシル基が反応して第2図に示す式のように化学結合を生成し、耐洗濯性の向上に寄与することができる。

さらにこのように高分子体に結合した金属錯体は、第3図(i)、(v)に示すような不活性な2量体構造をとりにくくせしめることができ、高い活性状態を保つのでより一層消臭効果を高めている。すなわち金属錯体の中心金属のアキシヤル位近傍にセルロースのOH基が配位し酸化活性の高い五配位高スピン状態の発現が見い出される。さらに金属錯体と高分子体との間にはアンモニウム化合物等のカチオン化剤が介在するため、金属錯体を高分子体に直接結合した場合より2量体構造をとりにくく一層金属錯体の酸化活性を高めるので同量の金属錯体を担持させたカチオン化剤処理をしていない消臭繊維より消臭効果が優れているのである。

上記のように活性化した金属錯体は以下のような

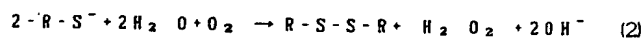
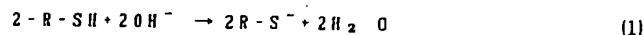
は次の如くである。

すなわち、クロロヒドリン基をもつ第4アンモニウム化合物である3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドはアルカリの存在下でセルロースと次の式のように反応する。



な酸素酸化作用により消臭効果を発揮するものと思われる。

ホルフィリンおよびホルフィラジン環と配位した金属が活性中心となり、酸化反応が進行する。例えば、メルカプタンの酸化を例にとるとその酸化は次の化学反応で示される。



式(1)の反応で生じたチオラートアニオンは酸素とともにホルフィリンおよびホルフィラジンに配位して三元錯体である活性種となり、そしてこの活性種に配位しているチオラートアニオンはチルラジカルを経てジスルフィドに二量化される。

この他、フェノール系化合物のキノン化(無臭化)、インドール核二重結合の開裂(無臭化)を反応させるが、これらの酸化反応は常温下に少量の水の存在下に進行し、反応速度は早く、反応率も高い。

このようにカチオン化処理を施された繊維で担持した金属錯体は水洗や洗濯により容易に離脱す

ることがなく、その消臭活性は持続性が大きい。
また、サイクル反応であるため触媒の寿命が永く、ランニングコストが低廉である。

このような繊維は寝具類、各種シート類、フィルターあるいは充填物として消臭分野に広く利用することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。

実施例 1

市販の7デニール、51mmカット長のレギュラーレーヨンにカチオン化処理剤としてカチオノンUK（一方社油脂工業株式会社製）の10%水溶液をアルカリの存在下で80℃、60分間処理した後0.1N酢酸水溶液で60℃、20分間中和処理し、水洗、脱水後80℃、3時間乾燥した。

次に鉄フタロシアニンオクタカルボン酸3%（owf）水溶液中で50℃、60分間反応させ、0.5N酢酸水溶液に浸漬した後水洗し乾燥したところ、鉄フタロシアニンオクタカルボン酸の繊維

50℃30分間中和処理を行った。

この繊維を水洗し、乾燥後、コバルトフタロシアニンテトラスルホネート5%（owf）水溶液をPH2~3に調整し、浴比1:20で60分間ボイルした後水洗、乾燥した。

この繊維を実施例1と同様の方法で洗濯を繰返した。

洗濯前、洗濯回数毎の金属錯体の担持量（%）を第1表に消臭性能を第2表に示す。

実施例 3

精練漂白を施した綿布を2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの10%水溶液に90℃で40分浸漬し、カチオン化処理を施した。これを0.2Nギ酸水溶液で60℃、20分間の中和処理の後、水洗し80℃で3時間乾燥した。

この綿布を鉄フタロシアニンテトラカルボン酸3%（owf）水溶液に浴比1:20で浸漬し、60℃で90分処理した。

得られた鉄フタロシアニンテトラカルボン酸担

維に対する担持量は0.8重量%であった。担持量（%）は次式による。

$$\text{担持量}(\%) = \frac{(\text{担持後の繊維重量} - \text{担持前の繊維重量})}{\text{担持後の繊維重量}} \times 100$$

この繊維をJIS L-0844「洗濯に対する染色堅牢度試験法」のA法に示された洗濯液、すなわち、石鹼5g/l、無水炭酸ナトリウム2g/lの混合水溶液を用いて70℃、45分間の洗濯を10回繰返し行った。

洗濯前、洗濯回数毎の金属錯体の担持量（%）を第1表に、消臭性能を第2表に示す。

また、洗濯前及び洗濯3回後のESRスペクトルは一致しており、第4図に示すように鉄（III）フタロシアニン誘導体の高スピン状態に基づくシグナルが1500ガウス付近にみられた。

実施例 2

精練漂白を施したウール綿を、カチオン化剤としてQUAB（昭和電工株式会社製）15%水溶液に無水炭酸ナトリウムを添加して浸漬し、80℃で30分間放置した後、0.1N酢酸水溶液で

持綿布を市販の洗剤、花王ニュービーズ（花王株式会社製）7g/l、40℃の水溶液で手洗いをし、水洗、乾燥した。

洗濯前後の金属錯体の担持量を第1表に、消臭性能を第2表に示す。

比較例 1

実施例1においてカチオン化剤処理をせず、直接レーヨン綿に鉄フタロシアニンオクタカルボン酸を担持させ、同様に洗濯した。

洗濯前後の金属錯体の担持量を第1表に、消臭性能を第2表に示す。

比較例 2

カチオン化剤処理を除いた外は実施例2と同様にウール綿にコバルトフタロシアニンテトラスルホネートを担持させ、洗濯した。

洗濯前後の金属錯体の担持量を第1表に、消臭性能を第2表に示す。

比較例 3

カチオン化剤処理を除いた外は実施例3と同様に綿布に鉄フタロシアニンテトラカルボン酸を担

持させ、洗濯した。

洗濯前後の金属錯体の担持量を第1表に、消臭性能を第2表に示す。

(発明の効果)

第1表に示すように、本発明によりセルロース繊維又は蛋白質繊維へ金属錯体を担持させた消臭繊維は、(実施例1, 2, 3)数回の洗濯においても担持量脱落はわずかであった。

これに対しカチオン化剤で処理しなかった消臭繊維は洗濯1回目から担持量の減少が認められ、2回目以降は急速に脱落していた。

次に、第6図に示す装置を用いて上記消臭繊維の消臭性能を試験した。装置は直径16mm、長さ10cmのガラス管(1)の内部に消臭繊維(2)を3g充填した消臭反応部(3)に悪臭ガス100ppmを含有する空気を毎分100mlの量を通過させたガスを一定時間毎にサンプリングしてバッグ(4)に収容し、このガスを成人パネラー5人に嗅がせて臭気の有無を調べた。悪臭ガスとして硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニア、スカトールを用いて

微臭を感じとっている。同様のことは実施例2においても言えるのである。実施例2の洗濯8回後の担持量は0.70%、洗濯10回後は0.65%となっているが、消臭効果はいずれの悪臭ガスに対しても初期と少しも劣っていない。しかし、比較例2では洗濯1回後の担持量が0.85%とこれらより高いにもかかわらず、硫化水素ガス、メチルメルカプタン及びアンモニアの悪臭を完全に消すことはできなかった。また実施例3では洗濯6回後の担持量が0.40%であり比較例3の洗濯1回後の担持量0.40%と同じだが、硫化水素ガスとスカトールの悪臭は完全に消しており、メチルメルカプタンとアンモニアも微臭を感じるだけであったが、比較例3の洗濯1回後はスカトール臭を消し得ただけで、他の悪臭ガスの臭いは消していない。

以上の効果は同じ金属錯体を同量担持させても、繊維と金属錯体との間にカチオン化剤が介在すると金属錯体同志の二量体形成を防ぐ効果があり、酸素酸化作用に働く金属錯体が多くなるためと

各々テストした。その結果を各々第2表-(1), (2), (3), (4)に示す。第2表の数値は各テスト毎のパネラーが感じた臭気の強度を、全く臭いと感じないを0、ややそれらしい臭いを感じるを1、はっきり悪臭ガスの臭いがわかるを2、強い悪臭がするを3とした場合の5人のパネラーによる平均臭気強度である。

第1表に示すように、本発明のカチオン化剤で処理した消臭性繊維は金属錯体の担持量の耐洗濯性が格段に優れている。従って当然各洗濯回数毎の悪臭ガスの消臭効果も優れているが、この消臭テストで本発明者らは同じ担持量であってもカチオン化剤処理を行ったものは、そうでないものより消臭効果が優れているという新しい効果を見出すことができた。例えば、実施例1の洗濯8回後の担持量が0.55%であり、比較例1の洗濯1回後の担持量0.65%より劣っているが、消臭テストの結果はいずれの悪臭ガスもすべてのパネラーがそのかすかな臭いさえ感じなかった。これに対し比較例1では硫化水素ガス、アンモニアの

思われる。

以上のとおり、本発明による消臭機能を有する繊維は耐洗濯性に優れるばかりでなく、消臭機能そのものも一層向上しており、その用途は寝装品、衣料品を始め、各種工業用フィルター、充填物等に広く使用することができる。

第1表 金属錯体の担持量(%)

洗濯回数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例1	0.80	0.80	0.80	0.80	0.75	0.65	0.65	0.65	0.55	0.55	0.55
2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70	0.65
3	0.50	0.50	0.45	0.45	0.45	0.45	0.40	0.35	0.35	0.35	0.35
比較例1	0.85	0.65	0.20	0.10	0.05	0.05	0	-	-	-	-
2	1.05	0.85	0.25	0.10	0.05	0.05	0	-	-	-	-
3	0.50	0.40	0.35	0.20	0.10	0.10	0.05	0	-	-	-

第2表-(1) 硫化水素ガスによる消臭テスト

洗濯回数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例1	0	0.4	2.0	3.0	-	-	-	-	-	-	-
2	0	0.2	1.6	3.0	-	-	-	-	-	-	-
3	0	0.6	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-

第2表-(2) メチルメルカプタンによる消臭テスト

洗濯回数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2
比較例1	0	0	0.8	1.6	2	3.0	-	-	-	-	-
2	0	0.2	1.0	1.8	3.0	-	-	-	-	-	-
3	0	0.2	2.0	3.0	-	-	-	-	-	-	-

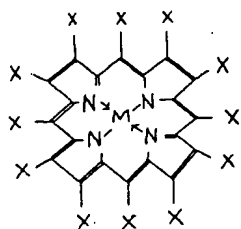
第2表-(3) アンモニアによる消臭テスト

洗濯回数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
比較例1	0	0.6	2.0	3.0	-	-	-	-	-	-	-
2	0	0.4	2.6	3.0	-	-	-	-	-	-	-
3	0	0.6	2.0	3.0	-	-	-	-	-	-	-

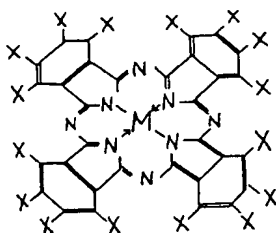
第2表-(4) スカトールによる消臭テスト

洗濯回数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例1	0	0	0.4	1.6	3.0	-	-	-	-	-	-
2	0	0	1.0	2.8	3.0	-	-	-	-	-	-
3	0	0	0.4	2.0	2.8	3.0	-	-	-	-	-

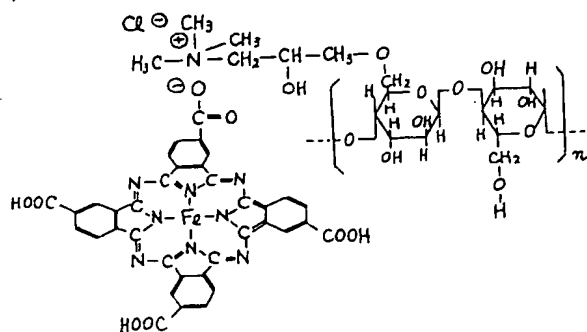
第1図(イ)



第1図(ロ)



第2図



4. 図面の簡単な説明

第1図(イ)は本発明の消臭繊維に担持させる金属ポルフィリンの構造式、(ロ)は同じく金属ポルフィラジンの構造式である。

第2図はカチオン化されたセルロース繊維と金属錯体の結合状態を示す構造式である。第3図(イ)及び(ロ)は2つの金属錯体が二量化して不活性になった状態を示す図である。

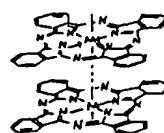
第4図はセルロース繊維に担持された鉄(Ⅲ)のESRスペクトルを示すグラフである。

第5図は消臭性能を試験する装置の概略説明図である。

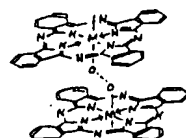
出願人 大和紡績株式会社

出願人 株式会社 アースクリーン

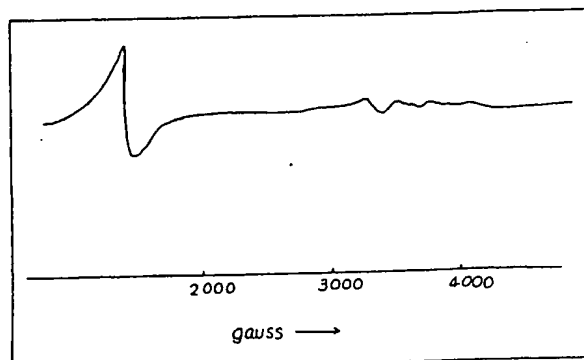
第3図(イ)



第3図(ロ)



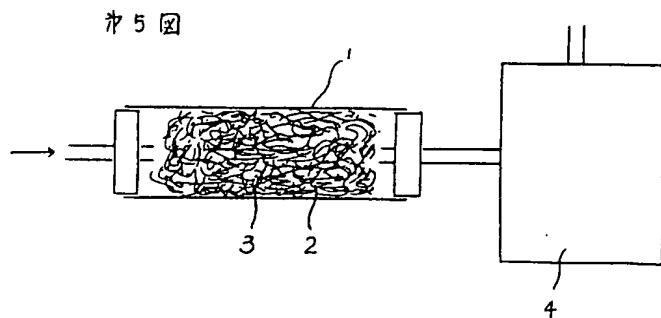
第4図



昭和63年3月9日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

印



1. 事件の表示

昭和62年特許願第221132号

2. 発明の名称

洗濯堅牢度の優れた消臭機能を有する繊維

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1

氏名 (292) 大和紡績株式会社

代表者 有延 悟

4. 補正の対象

明細書

5. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の項

- 1) 明細書第2頁第19～20行目「水溶液に浸漬した。」とあるを「水溶液に浸漬すると」に

補正する。

- 2) 明細書第6頁第2行目「水素または」とあるを削除する。

- 3) 明細書第6頁第9～10行目「アミノ基。」とあるを削除する。

以上